

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294626

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int. Cl. C08F 38/00

C07F 9/38

(21)Application number : 2000-111548

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 13.04.2000

(72)Inventor : YASHIMA EIJI
MAEDA KATSUHIRO

(54) POLY(PHOSPHONOARYLACETYLENE) AND CHIRAL SENSOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble polymer having high sensitivity, responding to chirality of a wide range of optical activator.

SOLUTION: This poly(phosphonoarylacetylene) is represented by general formula (I) (Ar is a phosphite group-substituted aryl group; (n) is an integer of ≥ 5) or its salt. The chiral sensor or reagent for optical resolution comprises the poly(phosphonoarylacetylene) or its salt.



(I)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

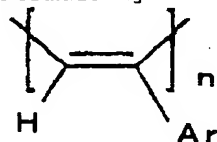
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Degree type (I)

[Formula 1]



(Ar shows among a formula the aryl group permuted by the phosphorous acid radical, and n shows five or more numbers.) Pori (phosphono aryl acetylene) expressed or its salt.

[Claim 2] Pori (phosphono aryl acetylene) according to claim 1 whose aryl group is a ring type aryl group, or its salt.

[Claim 3] Pori (phosphono aryl acetylene) according to claim 2 whose aryl group is a phenyl group, or its salt.

[Claim 4] Pori (phosphono aryl acetylene) according to claim 1 to 3 whose aryl group permuted by the phosphorous acid radical is 4-phosphono phenyl group, or its salt.

[Claim 5] The chiral sensor which consists of Pori (phosphono aryl acetylene) or its salt according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The chiral sensor according to claim 5 Pori (phosphono aryl acetylene) or its salt of whose is Pori (4-phosphono phenylacetylene) or its salt.

[Claim 7] The optical-resolution agent which consists of Pori (phosphono aryl acetylene) or its salt according to claim 1 to 4.

[Claim 8] The chiral sensor according to claim 7 Pori (phosphono aryl acetylene) or its salt of whose is Pori (4-phosphono phenylacetylene) or its salt.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to new Pori (phosphono aryl acetylene) which has the aryl group permuted by the phosphorous acid radical or its salt, the chiral sensor using it, and the optical-resolution agent using it. Pori (phosphono aryl acetylene) of this invention or its salt is the ingredient which has stereoregularity, and showed circular dichroism under existence of the optically active substance, and was excellent in the solubility over water, and is useful as a chiral sensor or an optical-resolution agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] As matter which has optical dissymmetry, many things, such as what has asymmetrical carbon, and a thing which has the so-called molecular dissymmetry, are known, and these matter is widely used in the industrial world as high-performance material, such as an optical-resolution agent, a liquid crystal ingredient, a chiral sensor, and a non-linear optical material. Also in these dissymmetry molecules, the high polymer which has molecular dissymmetry attracts attention in recent years, and Pori (methacrylic-acid triphenylmethyl) (JP, 56-106907, A), an optical-activity polyacrylic acid amide derivative (JP, 56-167708, A), etc. which have the helical structure, for example and have high optical activity are known.

[0003] Moreover, this invention persons have found out that the polymer of acetylene shows the induction circular dichroism (ICD) of a fission mold to optical activity amine and amino alcohol in an organic solvent like dimethyl sulfoxide (DMSO) previously (4-carboxyphenyl) (JP, 9-176243, A). By this unique property, it was useful as a chiral sensor or an optical-resolution agent. however -- the class of amino acid which a lot of optically active substance is required for the manifestation of ICD in the inside of an organic solvent, and discovers ICD underwater -- a limit -- it is -- more -- high sensitivity -- and development of the water-soluble polymer which answers the chirality of the wide range optically active substance was desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the water-soluble polymer which is high sensitivity more and answers the chirality of the wide range optically active substance.

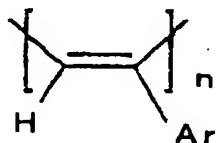
[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, as for this invention persons, Pori (phosphono aryl acetylene) which is the polymer which has phosphorous acid residue in a side chain found out that an organic solvent and underwater either discovered ICD to high sensitivity. It answered in high selection to the aminosugar which contains further the streptomycin which is an antibiotic to all the amino acid from which 20 kinds are reached especially underwater, and ICD was shown.

[0006] That is, this invention is a degree type (I).

[0007]

[Formula 2]



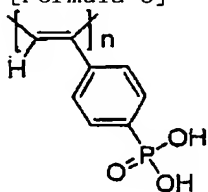
(I)

[0008] (-- Ar shows among a formula the aryl group permuted by the phosphorous acid radical, and n shows five or more numbers.) -- it is related with Pori (phosphono aryl acetylene) expressed or its salt. Moreover, this invention relates to the chiral sensor which consists of said Pori (phosphono aryl acetylene) or its salt, or an optical-resolution agent.

[0009] Although development of an underwater dissymmetry discernment system was actively studied within and without the country from a viewpoint of an environmental problem in recent years, there was almost no example which detected the chirality of the amino alcohol containing amino acid or aminosugar to high sensitivity underwater until now. Although this invention persons developed Pori (carboxy aryl acetylene) which has a carboxyl group in a side chain previously (JP,9-176243,A), they were not what has not necessarily sufficient engine performance in points, such as sensibility and water solubility. Instead of the carboxyl group of a side chain, the new chirality discernment ingredient with which sensibility and water solubility have been improved sharply was able to be invented by having used the phosphorous acid derivative with more strong acidity. For example, a degree type (II)

[0010]

[Formula 3]

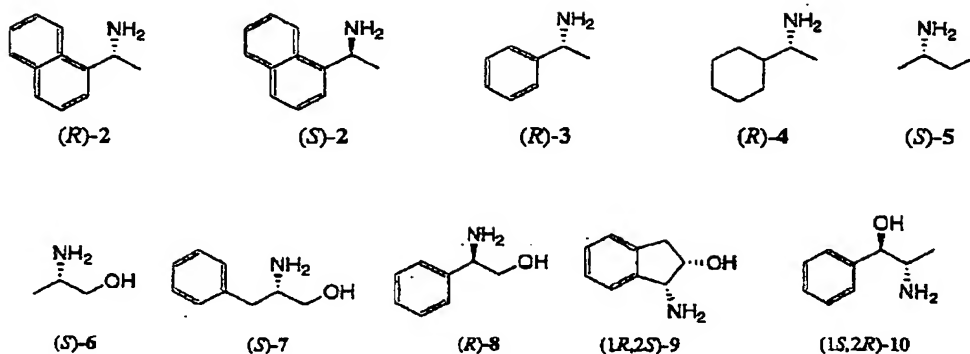


(II)

[0011] It comes out, and Pori (4-phosphono phenyl) (acetylene) (henceforth a polymer 1) expressed is made into an example, and is explained. The polymer 1 was a yellow solid-state, has absorption in an ultraviolet-visible region, and showed the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold in DMSO to this field under an optical activity amine or amino alcohol existence. For example, the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold was shown under (R)- of optical activity, or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (compound (2)) existence. The absorption spectrum and CD spectrum of a polymer 1 under the (R)- or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine existence in a room temperature (about 25 degrees C) are shown in drawing 3 among DMSO. (a) in drawing 3 is [CD spectrum of polymer 1-(R)-1-(1-naphthyl) ethylamine and (c of CD spectrum of polymer 1-(S)-1-(1-naphthyl) ethylamine and (b))] the absorption spectrums of polymer 1-(R)-1-(1-naphthyl) ethylamine.

[0012] an amine and amino alcohol optical activity [result / this] -- the phosphono radical of a polymer 1 -- interacting -- therefore, a principal chain -- right and left -- either -- since the distorted helical structure was formed in the one direction, it is thought that ICD appeared. Furthermore, a polymer 1 is the following type [0013].

[Formula 4]



[0014] Compound (2) come out of and expressed Although ICD was similarly shown under the optical-activity amine of - (10), or amino alcohol existence, it turned out that the fission pattern of ICD changes with **** arrangement of the optically active substance to be used, and there is an inclination which shows ICD of a same sign if **** arrangement is the same. If this property is used, it is possible to use ICD of a polymer 1 as a means to expect **** arrangement of various amines. Moreover, when the amount of an amine was changed and the reinforcement of ICD was measured, it turned out that ICD reinforcement reaches saturation in an almost equivalent amine. Considering that the amine of 10 or more equivalence was required in the case of the polymer of the acetylene (4-carboxyphenyl) compounded before for ICD reinforcement to reach saturation, it can be said that the polymer 1 of this invention is high sensitivity very much. The result of ICD in DMSO of the optical-activity amine of compound (2) - (10) described above to Table 1 and the polymer 1 under amino alcohol existence is shown collectively.

[0015]

[Table 1]

ポリマー1とアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル濃度率 [θ]

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	[θ] $\times 10^{-3}$ (λ)	符号	[θ] $\times 10^{-4}$ (λ)	符号	[θ] $\times 10^{-4}$ (λ)
(R)-2	-	6.72 (430.0)	+	3.71 (365.0)	-	3.25 (328.0)
(S)-2	+	6.01 (430.0)	-	3.64 (365.0)	+	3.21 (328.0)
(R)-3	-	5.25 (431.0)	+	3.15 (365.0)	-	2.83 (327.0)
(R)-4	-	2.06 (429.0)	+	1.39 (365.0)	-	1.31 (328.0)
(S)-5	+	4.74 (430.0)	-	2.47 (365.0)	+	2.32 (329.0)
(S)-6	+	1.89 (430.0)	-	1.02 (366.0)	+	0.99 (328.0)
(S)-7	+	4.89 (434.0)	-	2.74 (366.0)	+	2.65 (328.0)
(R)-8	-	4.64 (431.0)	+	2.81 (366.0)	+	2.68 (328.0)
(1R,2S)-9	-	6.31 (432.0)	+	3.66 (366.0)	-	3.36 (329.0)
(1S,2R)-10	+	7.14 (430.0)	-	3.93 (366.0)	+	3.72 (328.0)

[0016] In addition, the Measuring condition of ICD in Table 1 is as follows.

Measuring condition (Table 1)

polymer 1: 1.0 mg/mL: 5.6mmol monomeric unit / mL chiral amine / 1 (mole ratio); polymer 50 solvent: -- DMSO cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- room temperature (about 25 degrees C)

[theta]; unit (degree cm² dmol⁻¹)

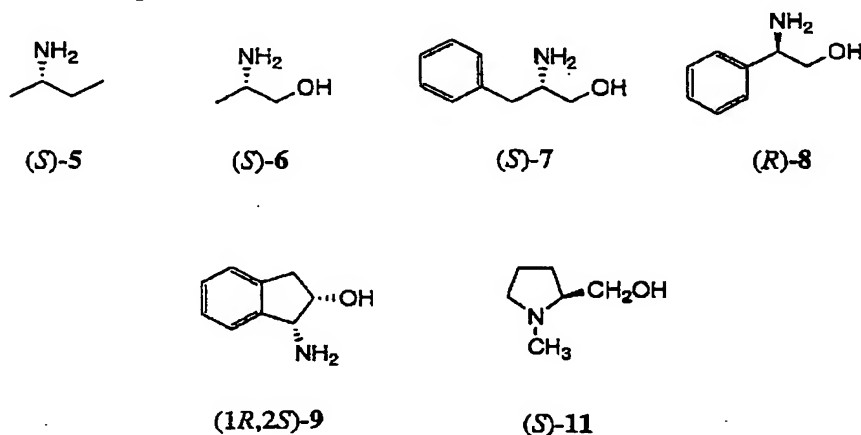
lambda; unit (nm)

[0017] The polymer 1 is meltable in water and underwater as well as DMSO showed ICD of a fission mold to optical activity amine and amino alcohol, and a pan under amino acid

existence at conjugated-double-bond absorption of a polymer principal chain. For example, the polymer 1 of this invention showed ICD of a fission mold in underwater measurement with (S)-phenyl ARANI Norian (compound (S)-7) of optical activity, or (S)-leucine (L-leucine). CD and the absorption spectrum under (S)-phenyl ARANI Norian (7) existence in underwater and a room temperature (about 25 degrees C) are shown in drawing 4. (a) in drawing 4 is CD spectrum of polymer 1-(S)-phenyl ARANI Norian, and (b) is the absorption spectrum of polymer 1-(S)-phenyl ARANI Norian.

[0018] The underwater absorption spectrum and underwater CD spectrum of a polymer 1 under (S)-leucine existence (underwater, -10 degrees C, 0 degree C, and 25 degrees C) are shown in drawing 5. CD spectrum (each of a polymer 1-(S)-leucine, 25 degrees C, 0 degree C, and -10 degrees C) and (d of (a) in drawing 5, (b), and (c)) are the 25-degree C absorption spectra of polymer 1-(S)-7. Furthermore, a polymer 1 is the following type and [0019].

[Formula 5]



[0020] Compound (5) come out of and expressed ICD was similarly shown under - (9) and the optical-activity amine of a compound (11), or amino alcohol existence. Moreover, it turned out that ICD is shown also under very many kinds of amino acid existence. It turned out that the fission pattern of ICD changes with **** arrangement of the optically active substance to be used, and there is an inclination which shows ICD of a same sign if **** arrangement is the same. If this property is used, it is possible to use ICD of a polymer 1 as a means to expect **** arrangement of various amines or amino acid underwater. The result of underwater ICD under various amino acid existences is summarized in Table 3, and the result of underwater ICD of various optical-activity amines and the polymer 1 under amino alcohol existence is shown in the next table 2 in it.

[0021]

[Table 2]

ポリマー1とアミン錯体の水中での分裂型コットン効果の符号及びモル楕円率 [θ]

アミン	第1 コットン		第2 コットン		第3 コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
(S)-5	-	0.73 (428.0)	+	2.01 (364.0)	-	1.56 (327.0)
(S)-6	-	-	+	0.65 (365.0)	-	0.48 (327.0)
(S)-7	+	10.2 (430.0)	-	28.4 (364.0)	-	21.8 (328.0)
(R)-8	+	1.14 (431.0)	-	2.91 (367.0)	+	2.61 (329.0)
(1R,2S)-9	+	12.5 (427.0)	-	34.4 (363.0)	+	25.6 (328.0)
(S)-10	-	0.67 (430.0)	+	1.83 (363.0)	-	1.33 (327.0)

[0022]

[Table 3]

ポリマー1とアミノ酸との錯体の水中での分型型コットン効果の符号及びモル積円率 $[\theta]$

run	アミノ酸	第2 コットン					
		25 °C		0 °C		-10 °C	
		符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$
1	L-アラニン	+	0.58 (365)	+	2.63 (369)	—	
2	L-バリン	+	0.24 (361)	+	1.18 (365)	+	1.81 (365)
3	L-ロイシン	+	1.07 (364)	+	2.20 (365)	+	2.70 (365)
4	L-イソロイシン	+	1.09 (364)	+	2.37 (364)	+	2.89 (364)
5	L-プロリン	-	1.31 (365)	-	2.34 (365)	-	2.65 (365)
6	L-メチオニン	+	0.72 (366)	+	1.58 (366)	+	1.99 (366)
7	L-フェニルアラニン	+	0.27 (368)	+	1.33 (365)	—	
8	L-セリン	+	0.62 (363)	+	1.98 (365)	—	
9	L-スレオニン	+	0.66 (365)	+	1.81 (365)	+	2.39 (365)
10 ^a	L-チロシン	+	0.05 (367)	+	0.36 (367)	+	0.60 (365)
11 ^b	L-アスパラギン酸	+	0.45 (364)	+	2.45 (366)	—	
12 ^b	L-グルタミン酸	+	0.08 (360)	+	1.10 (365)	+	2.08 (366)
13 ^b	L-ヒスチジン塩酸塩	-	0.99 (364)	-	3.69 (364)	-	4.10 (365)
14 ^b	L-トリプトファン	+	3.65 (362)	+	4.37 (364)	—	
15	L-システイン	+	1.32 (365)	+	3.05 (365)	+	3.49 (365)
16	L-アスパラギン	—		+	0.39 (363)	+	0.76 (364)
17	L-グルタミン	-	0.29 (363)	+	0.60 (365)	—	
18	L-リジン塩酸塩	-	0.98 (365)	+	0.49 (358)	+	2.07 (363)
19	L-アルギニン塩酸塩	-	2.15 (365)	-	1.60 (365)	+	0.93 (362)

[0023] In addition, the Measuring condition of ICD of Table 2 is as follows.

Measuring condition (Table 2)

polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol monomeric unit / mL chiral amine / 1 (mole ratio); polymer 10 solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- room temperature (about 25 degrees C)

$[\theta]$; unit (degree cm² dmol⁻¹)

lambda; unit (nm)

[0024] The Measuring condition of ICD in Table 3 is as follows. In addition, a of front Naka expresses amino acid / polymer 1 (mole ratio); 2, and b expresses amino acid / polymer 1 (mole ratio); 5.

Measuring condition (Table 3)

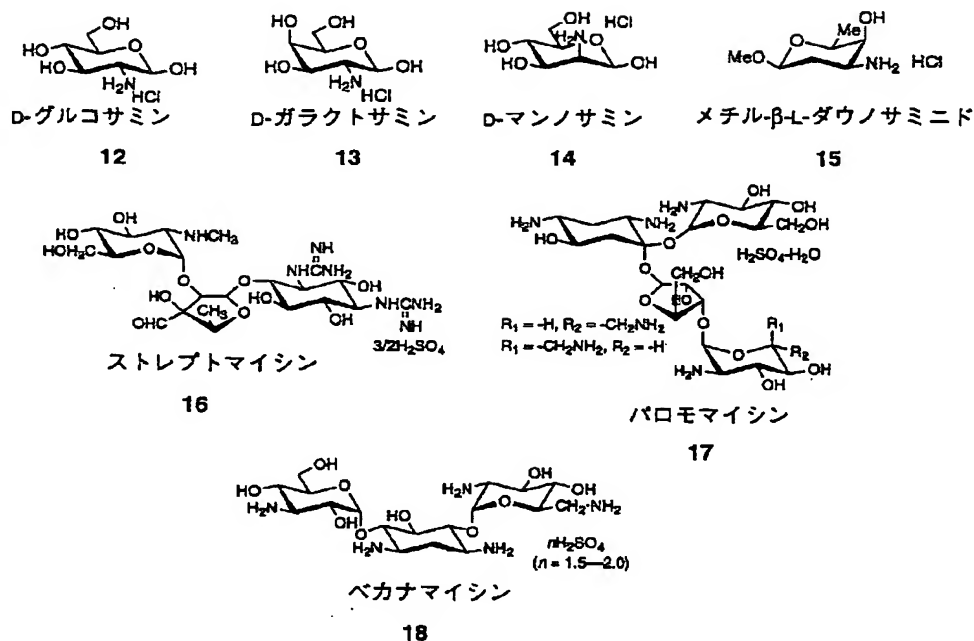
polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol monomeric unit / mL amino acid / 1 (mole ratio); polymer 10 solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -10 degrees C, 0 degree C, and 25 degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.).

$[\theta]$; unit (degree cm² dmol⁻¹)

lambda; unit (nm)

[0025] A polymer 1 is underwater and is the following type [0026].

[Formula 6]



[0027] Compound (12) come out of and expressed It also turned out under various optical activity aminosugar existences containing the antibiotic of - (18) that this field shows an ICD peak. The polymer of this invention was understood from this that the application as a dissymmetry discernment ingredient of various natural products is possible. The result of underwater ICD of the polymer 1 under various optical-activity aminosugar existences is collectively shown in Table 4.

[0028]

[Table 4]

ポリマー1とアミノ糖結体の水中での分裂型コットン効果の符号及びモル偏率 [θ]

アミノ糖	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻⁴ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻⁴ (λ)
12	-	0.24 (423.5)	+	4.64 (363.0)	+	3.66 (327.0)
13	-	10.8 (427.5)	+	28.6 (364.0)	-	22.8 (327.5)
14	-	0.27 (432.5)	+	0.89 (365.5)	-	0.55 (328.0)
15	+	12.8 (426.0)	-	35.7 (363.5)	+	30.4 (327.5)
16	-	14.1 (428.5)	+	36.1 (365.0)	-	29.1 (328.5)
17	+	1.15 (427.0)	-	2.62 (366.0)	+	2.12 (329.0)
18	+	7.66 (426.0)	-	20.4 (365.5)	+	16.6 (327.5)

[0029] In addition, the Measuring condition of ICD of Table 4 is as follows. In addition, the solubility of the hydrochloride of aminosugar was melted and used for the alkali water solution containing NaOH of about 0.5 equivalence of a corresponding hydrochloric acid.

Measuring condition (Table 4)

polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol monomeric unit / mL aminosugar / 1 (mole ratio); polymer 5 solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- room temperature (about 25 degrees C)

[theta]; unit (degree cm² dmol⁻¹)

lambda; unit (nm)

[0030]

[Embodiment of the Invention] As an aryl group in Pori (phosphono aryl acetylene) expressed with the formula (I) of this invention the carbon numbers 6-30, such as a phenyl group, a naphthyl group, and a phenan tolyl group, -- desirable -- the monocycle

type of 6-15 -- The hetero ARIRI radical of the monocycle type of 5 which contains 1-3 nitrogen atoms, such as a ring type aromatic series radical of a condensed-ring type or a polycyclic type, and a pyridyl radical, a quinolyl radical, an oxygen atom, or a sulfur atom as a hetero atom - 8 members, a condensed-ring type, or a polycyclic type etc. is mentioned. Although it is characterized by the phosphorous acid radical (-P (O) 2) having permuted Pori (phosphono aryl acetylene) of this invention by these aryl groups, and there will be especially no limit if it is a location replaceable as a permutation location of a phosphorous acid radical, the composite ease of carrying out etc. to the para position is desirable. These aryl groups may have a substituent other than the above mentioned phosphorous acid radical further, and an alkyl group, an alkoxy group, an ester group, etc. are mentioned as such a substituent. However, in order to make the hydrophilic property of the polymer of this invention hold, it is not desirable to introduce a hydrophobic substituent which bars the hydrophilic property of the polymer of this invention.

[0031] The polymer of this invention can carry out the polymerization of the ester or the salt of phosphono aryl acetylene which is the monomer to the bottom of existence of transition-metals compounds, such as Rh, Ru, W, and Mo, and the catalyst which consists of a transition metal complex preferably, and can hydrolyze and manufacture an ester object if needed after a polymerization. 2 is mentioned as a desirable polymerization catalyst (norbornadiene). As a solvent in a polymerization reaction, aprotic polar solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran (THF) and dioxane, benzene, and toluene, dimethyl sulfoxide (DMSO), and dimethylformamide (DMF), water, etc. can be used. Reaction conditions, such as polymerization temperature and polymerization time amount, can determine suitably the boiling point temperature of low temperature - a solvent etc. The following examples can be referred to for details.

[0032] As polymerization degree of the polymer of this invention, it is 500 or more still more preferably 100 or more more preferably 50 or more five or more. As a salt of the polymer of this invention, metal salts, such as sodium salt and potassium salt, organic ammonium salt, etc. are mentioned. The monomers at the time of manufacturing the polymer of this invention can be manufactured by the well-known approach. For example, the substituent of a permutation aryl acetylene compound can be manufactured by the approach of phosphite-izing etc. The following examples can be referred to for details.

[0033] Although Pori (phosphono aryl acetylene) of this invention has a desirable thing used as the helical structure of cis--tolan S01D0, it is not limited to this. About the manufacturing method of a new polyacetylene derivative, and unique chiral discernment ability, this invention has the peculiar property in which underwater shows circular dichroism to a long wavelength field, under existence of optical activity amine and amino alcohol, amino acid, aminosugar, etc., and can use the derivative of this invention as high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material. By applying this invention further, use in the high sensitivity sensor of amino acid or aminosugar is attained.

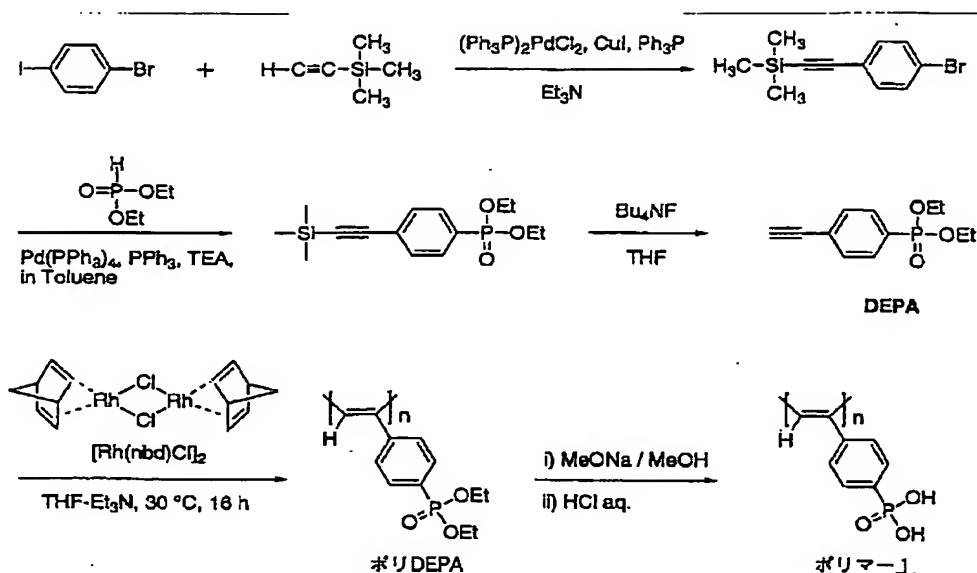
[0034]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0035] Example 1 The synthetic scheme of the polymer of ***** of Pori (4-phosphono phenyl) (acetylene) (polymer 1) is shown below.

[0036]

[Formula 7]



[0037] 1. (4-diethyl phosphono phenyl) -- bottom of synthetic nitrogen-gas-atmosphere mind of acetylene (DEPA), and 4-BUOMO iodobenzene 20g (71mmol) -- triphenyl phosphine 300mg (1.1mmol), 330mg [of copper iodide] (1.7mmol), and triphenyl phosphine palladium dichloride 200mg (0.28mmol) -- it was made to react with 20 hour trimethylsilyl acetylene 10mL (73mmol) at a room temperature the bottom of existence, and among desiccation triethylamine (235mL) The insoluble section was removed by filtration and the non-dense product was obtained quantitatively after distilling off a solvent. among these, 17.7g (73mmol) -- the mixed solvent of desiccation toluene (368mL) and triethylamine (11mL) -- melting -- triphenyl phosphine 92g (0.35 mols) and tetrakis(triphenyl phosphine)palladium 4.1g (3.1mmol) -- it was made to react under existence and phosphorous acid diethyl 10.3mL (74.5mmol) and nitrogen-gas-atmosphere mind The product was removed by filtration after 6-hour reflux at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. The column chromatography (an eluate, an ethyl-acetate:hexane = 1:5) by silica gel refined the product, and the corresponding trimethylsilyl acetylene derivative was obtained. Furthermore, it mixed with the THF solution (140mL) of the tetrabutylammonium fluoride of one convention among the desiccation tetrahydrofuran (THF) (70mL), and stirred at the room temperature for 3 hours, the trimethylsilyl radical was removed, and the acetylene (the following, DEPA, and brief sketch) which is the specified substance (4-diethyl phosphono phenyl) was obtained. Vacuum distillation performed purification and 7.2g (71% of yield) of transparent and colorless liquids was obtained (boiling point (b. p.) = 116-122 degree C/0.7mmHg). ¹H NMR spectrum of DEPA is shown in drawing 1.

[0038] 2. Under nitrogen-gas-atmosphere mind, the polymerization reaction polymerization used Desiccation THF and performed it to the solvent. 2 (nbd= norbornadiene) (30.2mg, 0.13mmol) was used for the catalyst, and the polymerization of the DEPA (3.1g, 13.1mmol) was carried out at 30 degrees C under desiccation triethylamine (3.6mL) existence for 16 hours (nbd). The mole ratio of 0.5M, a monomer, and a catalyst of monomer concentration is [DEPA]/[Rh]=100. Diethylether of an overlarge was filled with the reaction solution, and the yellow orange fibrous polymer (the following, Pori DEPA, and brief sketch) was obtained at 86% (2.7g) of yield. Number average molecular weight ($M_n=1.28 \times 10^5$) and molecular weight distribution ($M_w/M_n=7.0$) were searched for from the steric exclusion chromatography (SEC) (an eluate, THF-0.1% tetrabutylammonium bromide) which makes polystyrene a correlation sample. After stirring obtained Pori DEPA at a room temperature in 5 convention desiccation methanol solution of sodium methoxide for 55 hours, it neutralized by HCl, and further, residue was melted to distilled water after distilling off a methanol, and centrifugal separation recovered the precipitate produced by making it acidity by HCl again. Furthermore, melt in little water, it was made to freeze-dry after 1-time washing with water, and Pori (4-phosphono phenylacetylene) (the following, a polymer 1, and brief sketch) was obtained quantitatively. The rate of

cutting of the ester group for which it asked from ^1H NMR spectrum was about 98%. From ^1H NMR spectrum of a polymer 1, it is thought that the stereoregularity of a generation polymer is about 100% *cis*-tolan S01D0. 60-degree C ^1H NMR spectrum is shown in drawing 2 among dDMSO-6 of a polymer 1.

[0039] Example 2 The absorption spectrum and CD spectrum under polymer [which was obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on whorl induction] 1 and (R)-, or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (2) existence were measured under the following conditions.

Measuring condition (drawing 3)

Polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol Monomeric unit / mL(R)-, or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (2) (280mmol) ([1-(1-naphthyl) ethylamine] / [polymer 1] =50 mol/mol)

solvent: -- DMSO cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO A J-725L measurement result is shown in drawing 3 . (a) in drawing 3 is [CD spectrum of polymer 1-(R)-(2) and (c of CD spectrum of polymer 1-(S)-(2) and (b))] the absorption spectrums of polymer 1-(R)-(2).

[0040] Example 3 The sign and molar ellipticity [θ] of the inside of DMSO (Table 1) or the underwater (Tables 2-4) Cotton effect under existence of a polymer 1 were measured about the compound of measurement versatility of the fission mold Cotton effect under the Measuring condition shown in each table. A result is shown in Tables 1-4.

[0041] Example 4 The underwater absorption spectrum and underwater CD spectrum with (S)-phenyl ARANI Norian (compound (S) -7) (drawing 4) or (S)-leucine (L-leucine) (drawing 5) of the polymer 1 obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on underwater whorl induction and optical activity were measured under the following conditions.

Measuring condition ((S)-phenyl ARANI Norian (compound (S) -7)) (drawing 4)

Polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol A monomeric unit / mL-phenyl ARANI Norian 56mmol ([phenyl ARANI Norian] / [polymer 1] =10 mol/mol)

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO J-725L

Measuring condition ((S)-leucine (L-leucine) (drawing 5))

Polymer 1:1.0 mg/mL:5.6mmol A monomeric unit / mL-leucine 56mmol ([leucine] / [polymer 1] =10mol/mol)

solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -10 degrees C, 0 degree C, and 25 degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.).

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO J-725L [0042] A result is shown in drawing 4 and drawing 5 . (a) in drawing 4 is CD spectrum of polymer 1-(S)-(7), and (b) is the absorption spectrum of polymer 1-(S)-(7). CD spectrum (each of polymer 1-(S)-(7), 25 degrees C, 0 degree C, and -10 degrees C) and (d of (a) in drawing 5 , (b), and (c)) are the 25-degree C absorption spectrums of polymer 1-(S)-(7).

[0043]

[Effect of the Invention] It can offer the new poly aryl acetylene derivative, and this invention has unique chiral discernment ability, and the poly aryl acetylene derivative of this invention has the peculiar property in which underwater shows circular dichroism to a long wavelength field, under existence of optical activity amine and amino alcohol, amino acid, aminosugar, etc., and can use the derivative of this invention as high sensitivity high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material. Moreover, the poly aryl acetylene derivative of this invention is excellent in the solubility over water, and underwater use is also possible for it.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294626

(P2001-294626A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 38/00

C 0 8 F 38/00

4 H 0 5 0

C 0 7 F 9/38

C 0 7 F 9/38

F 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111548(P2000-111548)

(22) 出願日 平成12年4月13日(2000. 4. 13)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学

大学院工学研究科

(72) 発明者 前田 勝浩

愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学

大学院工学研究科

(74) 代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

Fターム(参考) 4H050 AB81

4J100 AT05P BA64P BC43P JA32

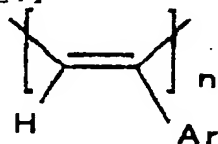
(54) 【発明の名称】 ポリ(ホスホノアリアルアセチレン)及びそれを用いたキラルセンサー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、より高感度で、かつ広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する水溶性のポリマーを提供する。

【解決手段】 本発明は、次式 (I)

【化1】



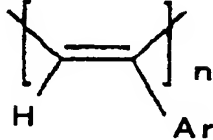
(I)

(式中、Arは亜リン酸基で置換されたアリアル基を示し、nは5以上の数を示す。)で表されるポリ(ホスホノアリアルアセチレン)又はその塩に関する。また、本発明は、前記ポリ(ホスホノアリアルアセチレン)又はその塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)

【化1】



(1)

(式中、Arは亜リン酸基で置換されたアリール基を示し、nは5以上の数を示す。)で表されるポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩。

【請求項2】 アリール基が炭素環式アリール基である請求項1に記載のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩。

【請求項3】 アリール基が、フェニル基である請求項2に記載のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩。

【請求項4】 亜リン酸基で置換されたアリール基が、4-ホスホフェニル基である請求項1～3のいずれかに記載のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩からなるキラルセンサー。

【請求項6】 ポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩が、ポリ(4-ホスホフェニルアセチレン)又はその塩である請求項5に記載のキラルセンサー。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩からなる光学分割剤。

【請求項8】 ポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩が、ポリ(4-ホスホフェニルアセチレン)又はその塩である請求項7に記載のキラルセンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜リン酸基で置換されたアリール基を有する新規なポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩、それを用いたキラルセンサー、及びそれを用いた光学分割剤に関する。本発明のポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩は、立体規則性を有し光学活性体の存在下において円偏光二色性を示し、且つ水にたいする溶解性に優れた材料であり、キラルセンサーや光学分割剤として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】光学不斉を有する物質としては、不斉炭素を有するものやいわゆる分子不斉を有するものなど多数のものが知られており、これらの物質は光学分割剤、液晶材料、キラルセンサー、非線形光学材料などの機能性材料として産業界において広く使用されている。これらの不斉分子のなかでも、分子不斉を有する高分子物質

が近年注目されており、例えばらせん構造を有し高い旋光性を有するポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル)(特開昭56-106907号)、光学活性ポリアクリル酸アミド誘導体(特開昭56-167708号)などが知られている。

【0003】また、本発明者らは、先に(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体が、ジメチルスルホキシド(DMSO)のような有機溶媒中で光学活性なアミンやアミノアルコールに対して、分裂型の誘起円二色性(ICD)を示すことを見出している(特開平9-176243号)。このユニークな性質により、キラルセンサーや光学分割剤として有用なものであった。しかし、有機溶媒中でのICDの発現には多量の光学活性体が必要であり、また、水中でICDを発現するアミノ酸の種類には制限があり、より高感度にかつ、広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する水溶性ポリマーの開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、より高感度で、かつ広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する水溶性のポリマーを提供する。

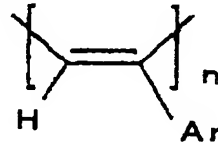
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、側鎖に亜リン酸残基を有するポリマーであるポリ(ホスホノアリールアセチレン)が、有機溶媒や水中のいずれでも高感度にICDを発現することを見出した。特に、水中では20種類にのぼるアミノ酸の全てに対して、さらに、抗生物質であるストレプトマイシンを含むアミノ糖に対して高選択的に応答し、ICDを示した。

【0006】即ち、本発明は、次式(1)

【0007】

【化2】



(1)

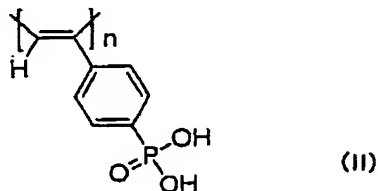
【0008】(式中、Arは亜リン酸基で置換されたアリール基を示し、nは5以上の数を示す。)で表されるポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩に関する。また、本発明は、前記ポリ(ホスホノアリールアセチレン)又はその塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。

【0009】近年の環境問題の観点から、水中での不斉識別システムの開発は、国の内外で活発に研究されているが、アミノ酸やアミノ糖を含むアミノアルコールのキラリティーを水中で高感度に検出した例はこれまでほとんどなかった。本発明者らは、先に側鎖にカルボキシル基を有するポリ(カルボキシアリールアセチレン)を開

発したが（特開平 9-176243 号）、感度及び水溶性等の点においてかならずしも充分な性能を有するものではなかった。側鎖のカルボキシル基のかわりに、より酸性が強い亜リン酸誘導体を用いたことにより、感度及び水溶性が大幅に改善された新規なキラリティー識別材料を創製することができた。例えば、次式 (II)

【0010】

【化 3】

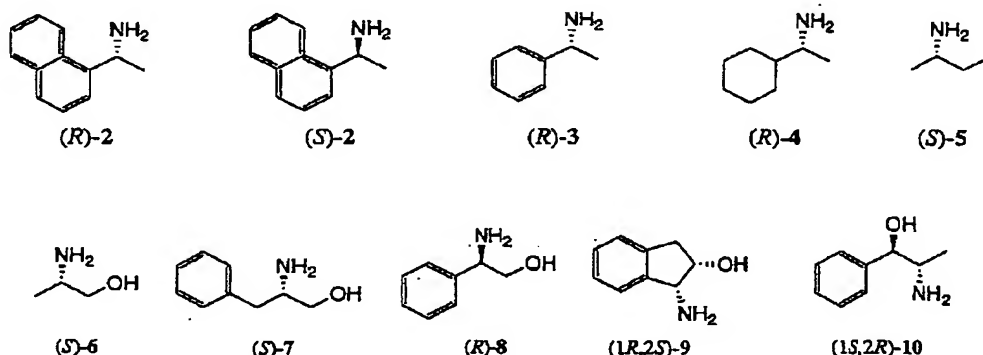


【0011】で表されるポリ（（4-ホスホフェニル）アセチレン）（以下、ポリマー 1 という。）を例にして説明する。ポリマー 1 は、黄色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、DMSO 中で光学活性なアミンやアミノアルコール存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性（ICD）ピークを示した。例えば、光学活性の（R）-又は（S）-1-（1-ナフチル）エチルアミン（化合物（2））存在下で分裂型の誘起円二色性（ICD）ピークを示した。図 3 に、DMSO 中、室温（約 25℃）での、（R）-又は（S）-1-（1-ナフチル）エチルアミン存在下でのポリマー 1 の吸収スペクトル及び CD スペクトルを示す。図 3 中の（a）はポリマー 1-（S）-1-（1-ナフチル）エチルアミンの CD スペクトル、（b）はポリマー 1-（R）-1-（1-ナフチル）エチルアミンの CD スペクトル、（c）はポリマー 1-（R）-1-（1-ナフチル）エチルアミンの吸収スペクトルである。

【0012】この結果は、光学活性なアミンやアミノアルコールがポリマー 1 のホスホノ基と相互作用し、そのため主鎖が左右どちらか一方方向にねじれたらせん構造を形成したため ICD が現れたものと考えられる。さらに、ポリマー 1 は下記式

【0013】

【化 4】



【0014】で表される化合物（2）～（10）の光学活性アミンやアミノアルコール存在下でも同様に ICD を示したが、ICD の分裂パターンは用いる光学活性体の絶対配置によって変化し、絶対配置が同じであれば同符号の ICD を示す傾向があることがわかった。この性質を利用すると、様々なアミンの絶対配置を予想する手段として、ポリマー 1 の ICD を利用することが可能である。また、アミンの量を変えて、ICD の強度を測定したところ、ほぼ等量のアミンで ICD 強度が飽和に達

することがわかった。以前合成した（4-カルボキシフェニル）アセチレンの重合体の場合は、ICD 強度が飽和に達するのに 10 等量以上のアミンが必要であったことを考えると、本発明のポリマー 1 は極めて高感度であると言える。表 1 に前記した化合物（2）～（10）の光学活性アミンおよびアミノアルコール存在下でのポリマー 1 の DMSO 中の ICD の結果をまとめて示す。

【0015】

【表 1】

ポリマー1とアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル橢円率 $[\theta]$

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$
(R)-2	-	6.72 (430.0)	+	3.71 (365.0)	-	3.25 (328.0)
(S)-2	+	6.01 (430.0)	-	3.64 (365.0)	+	3.21 (328.0)
(R)-3	-	5.25 (431.0)	+	3.15 (365.0)	-	2.83 (327.0)
(R)-4	-	2.06 (429.0)	+	1.39 (365.0)	-	1.31 (328.0)
(S)-5	+	4.74 (430.0)	-	2.47 (365.0)	+	2.32 (329.0)
(S)-6	+	1.89 (430.0)	-	1.02 (366.0)	+	0.99 (328.0)
(S)-7	+	4.89 (434.0)	-	2.74 (366.0)	+	2.65 (328.0)
(R)-8	-	4.64 (431.0)	+	2.81 (366.0)	+	2.68 (328.0)
(1R,2S)-9	-	6.31 (432.0)	+	3.66 (366.0)	-	3.36 (329.0)
(1S,2R)-10	+	7.14 (430.0)	-	3.93 (366.0)	+	3.72 (328.0)

【0016】なお、表1中のICDの測定条件は以下の通りである。

測定条件(表1)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 5.6 mmol モノマー単位/mL

キラルアミン/ポリマー1 (モル比): 50

溶媒: DMSO

セル長: 0.05 cm

測定温度: 室温 (約25℃)

$[\theta]$; 単位 (degree $\text{cm}^2 \text{dmol}^{-1}$)

λ ; 単位 (nm)

【0017】ポリマー1は水に可溶であり、水中でも光学活性なアミンやアミノアルコール、さらにはアミノ酸存在下、DMSOと同様にポリマー主鎖の共役二重結合吸収に分裂型のICDを示した。例えば、本発明のポリマー1は光学活性の(S)-フェニルアラニノール(化合物(S)-7)又は(S)-ロイシン(L-ロイシ

ン)との水中での測定において分裂型のICDを示した。図4に、水中、室温(約25℃)での、(S)-フェニルアラニノール(7)存在下でのCD及び吸収スペクトルを示す。図4中の(a)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

【0018】図5に、水中、-10℃、0℃、及び25℃での(S)-ロイシン存在下でのポリマー1の水中での吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図5中の(a)、(b)、(c)はポリマー1-(S)-ロイシンのそれぞれ、25℃、0℃、-10℃でのCDスペクトル、(d)はポリマー1-(S)-7の25℃での吸収スペクトルである。さらに、ポリマー1は下記式、

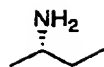
【0019】

【化5】

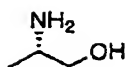
(5)

特開2001-294626

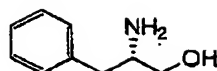
7



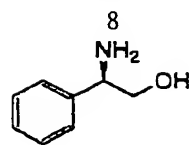
(S)-5



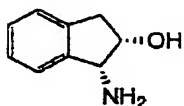
(S)-6



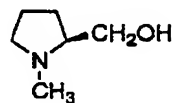
(S)-7



(R)-8



(1R,2S)-9



(S)-11

【0020】で表される化合物(5)～(9)及び化合物(11)の光学活性アミンやアミノアルコール存在下でも同様にICDを示した。また、極めて多くの種類のアミノ酸存在下でもICDを示すことがわかった。ICDの分裂パターンは用いる光学活性体の絶対配置によって変化し、絶対配置が同じであれば同符号のICDを示す傾向があることがわかった。この性質を利用すると、
 様々のアミンやアミノ酸の絶対配置を水中で予想する手*

* 段として、ポリマー1のICDを利用することが可能である。次の表2に様々の光学活性アミン及びアミノアルコール存在下でのポリマー1の水中でのICDの結果を、表3に様々のアミノ酸存在下での水中でのICDの結果をまとめて示す。

20 【0021】

【表2】

ポリマー1とアミン錯体の水中での分裂型コットン効果の符号及びモル楕円率[θ]

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)
(S)-5	-	0.73 (428.0)	+	2.01 (364.0)	-	1.56 (327.0)
(S)-6	-	-	+	0.65 (365.0)	-	0.48 (327.0)
(S)-7	+	10.2 (430.0)	-	28.4 (364.0)	-	21.8 (328.0)
(R)-8	+	1.14 (431.0)	-	2.91 (367.0)	+	2.61 (329.0)
(1R,2S)-9	+	12.5 (427.0)	-	34.4 (363.0)	+	25.6 (328.0)
(S)-10	-	0.67 (430.0)	+	1.83 (363.0)	-	1.33 (327.0)

【0022】

【表3】

9
ポリマー1とアミノ酸との錯体の水中での分裂型コットン効果の符号及びモル精円率 $[\theta]$

		第2コットン					
run	アミノ酸	25 °C		0 °C		-10 °C	
		符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
1	L-アラニン	+	0.58 (365)	+	2.63 (369)	—	
2	L-バリン	+	0.24 (361)	+	1.18 (365)	+	1.81 (365)
3	L-ロイシン	+	1.07 (364)	+	2.20 (365)	+	2.70 (365)
4	L-イソロイシン	+	1.09 (364)	+	2.37 (364)	+	2.89 (364)
5	L-プロリン	-	1.31 (365)	-	2.34 (365)	-	2.65 (365)
6	L-メチオニン	+	0.72 (366)	+	1.58 (366)	+	1.99 (366)
7	L-フェニルアラニン	+	0.27 (368)	+	1.33 (365)	—	
8	L-セリン	+	0.62 (363)	+	1.98 (365)	—	
9	L-スレオニン	+	0.66 (365)	+	1.81 (365)	+	2.39 (365)
10 ^a	L-チロシン	+	0.05 (367)	+	0.36 (367)	+	0.60 (365)
11 ^b	L-アスパラギン酸	+	0.45 (364)	+	2.45 (366)	—	
12 ^b	L-グルタミン酸	+	0.08 (360)	+	1.10 (365)	+	2.08 (366)
13 ^b	L-ヒスチジン塩酸塩	-	0.99 (364)	-	3.69 (364)	-	4.10 (365)
14 ^b	L-トリプトファン	+	3.65 (362)	+	4.37 (364)	—	
15	L-システイン	+	1.32 (365)	+	3.05 (365)	+	3.49 (365)
16	L-アスパラギン	—		+	0.39 (363)	+	0.76 (364)
17	L-グルタミン	-	0.29 (363)	+	0.60 (365)	—	
18	L-リジン塩酸塩	-	0.98 (365)	+	0.49 (358)	+	2.07 (363)
19	L-アルギニン塩酸塩	-	2.15 (365)	-	1.60 (365)	+	0.93 (362)

【0023】なお、表2のICDの測定条件は以下の通りである。

測定条件(表2)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 5.6 mmol モノマー単位/mL

キラルアミン/ポリマー1 (モル比); 10

溶媒: 水

セル長: 0.05 cm

測定温度: 室温(約25°C)

$[\theta]$; 単位 (degree cm² dmol⁻¹)

λ ; 単位 (nm)

【0024】表3中のICDの測定条件は以下の通りである。なお、表中のaはアミノ酸/ポリマー1 (モル比); 2、bはアミノ酸/ポリマー1 (モル比); 5を

表す。

測定条件(表3)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 5.6 mmol モノマー単位/mL

アミノ酸/ポリマー1 (モル比); 10

溶媒: 水

セル長: 0.1 cm

測定温度: -10°C、0°C及び25°C (温度制御は日本分光(株)製のペルチェ式恒温装置を用いて行った)。

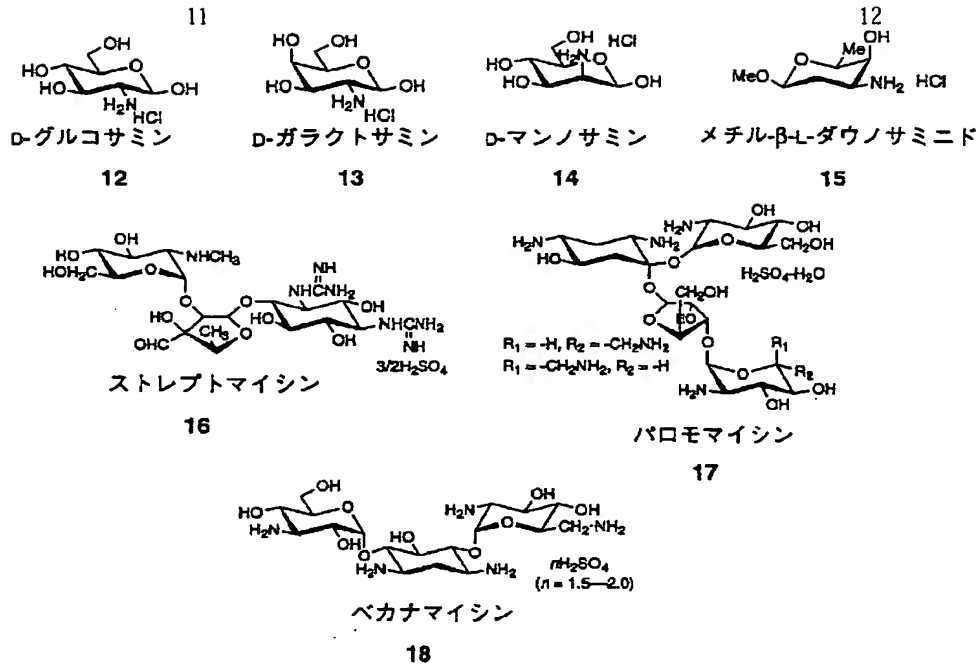
$[\theta]$; 単位 (degree cm² dmol⁻¹)

λ ; 単位 (nm)

【0025】ポリマー1は水中で、下記式

【0026】

【化6】



【0027】で表される化合物(12)～(18)の抗生物質を含む様々の光学活性なアミノ糖存在下、この領域にICDピークを示すこともわかった。このことから本発明のポリマーは、様々の天然物の不斉識別材料としての応用が可能であることがわかった。表4に様々の光*

* 学活性アミノ糖存在下でのポリマー1の水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0028】

【表4】

ポリマー1とアミノ糖錯体の水中での分型型コトンの効果の符号及びモル傾円率[θ]

アミノ糖	第1コトン		第2コトン		第3コトン	
	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻⁴ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻⁴ (λ)
12	-	0.24 (423.5)	+	4.64 (363.0)	+	3.66 (327.0)
13	-	10.8 (427.5)	+	28.6 (364.0)	-	22.8 (327.5)
14	-	0.27 (432.5)	+	0.89 (365.5)	-	0.55 (328.0)
15	+	12.8 (426.0)	-	35.7 (363.5)	+	30.4 (327.5)
16	-	14.1 (428.5)	+	36.1 (365.0)	-	29.1 (328.5)
17	+	1.15 (427.0)	-	2.62 (366.0)	+	2.12 (329.0)
18	+	7.66 (426.0)	-	20.4 (365.5)	+	16.6 (327.5)

【0029】なお、表4のICDの測定条件は以下の通りである。なお、アミノ糖の塩酸塩の溶解性は、対応する塩酸の約0.5等量のNaOHを含むアルカリ水溶液に溶かして用いた。

測定条件(表4)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 5.6 mmol モノマー単位/mL

アミノ糖/ポリマー1(モル比): 5

溶媒: 水

セル長: 0.05 cm

測定温度: 室温(約25℃)

40 [θ]; 単位 (degree cm² dmol⁻¹)

λ; 単位 (nm)

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の式(1)で表されるポリ(ホスホノアリアルアセチレン)におけるアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などの炭素数6～30、好ましくは6～15の単環式、縮合環式又は多環式の炭素環式芳香族基や、ピリジル基、キノリル基などの1～3個の窒素原子、酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子として含有する5～8員の単環式、縮合環式又は多環式のヘテロアリアル基などが挙げ

られる。本発明のポリ（ホスホノアリールアセチレン）はこれらのアリール基に亜リン酸基（ $-P(O)(OH)_2$ ）が置換していることを特徴とするものであり、亜リン酸基の置換位置としては置換可能な位置であれば特に制限はないが、合成のしやすさなどからパラ位が好ましい。これらのアリール基は前記した亜リン酸基の他にさらに置換基を有してもよく、このような置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられる。しかし、本発明のポリマーの親水性を保持させるためには、本発明のポリマーの親水性を妨げるような疎水性の置換基を導入することは好ましくない。

【0031】本発明のポリマーは、そのモノマーであるホスホノアリールアセチレンのエステル又は塩を、Rh、Ru、W、Moなどの遷移金属化合物、好ましくは遷移金属錯体からなる触媒の存在下に重合し、重合後必要に応じてエステル体を加水分解して製造することができる。好ましい重合触媒としては、 $[RhCl(PPh_3)_3]$ （ノルボルナジエン）₂が挙げられる。重合反応における溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性極性溶媒、水などを使用することができる。重合温度、重合時間などの反応条件は低温～溶媒の沸点温度等、適宜決めることができる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0032】本発明のポリマーの重合度としては、5以上、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、さらに好ましくは500以上である。本発明のポリマー*

*の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などの金属塩や、有機アンモニウム塩などが挙げられる。本発明のポリマーを製造する際のモノマー類は、公知の方法により製造することができる。例えば、置換アリールアセチレン化合物の置換基を、亜リン酸エステル化する方法などにより製造することができる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0033】本発明のポリ（ホスホノアリールアセチレン）は、シーストランソイドのらせん構造となっているものが好ましいが、これに限定されるものではない。本発明は、新規なポリアセチレン誘導体の製造法とユニークなキラル識別能に関するものであって、本発明の誘導体は光学活性なアミンやアミノアルコール、アミノ酸やアミノ糖等の存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能性材料としての利用することができる。本発明をさらに応用することにより、アミノ酸やアミノ糖の高感度センサーへの利用が可能となる。

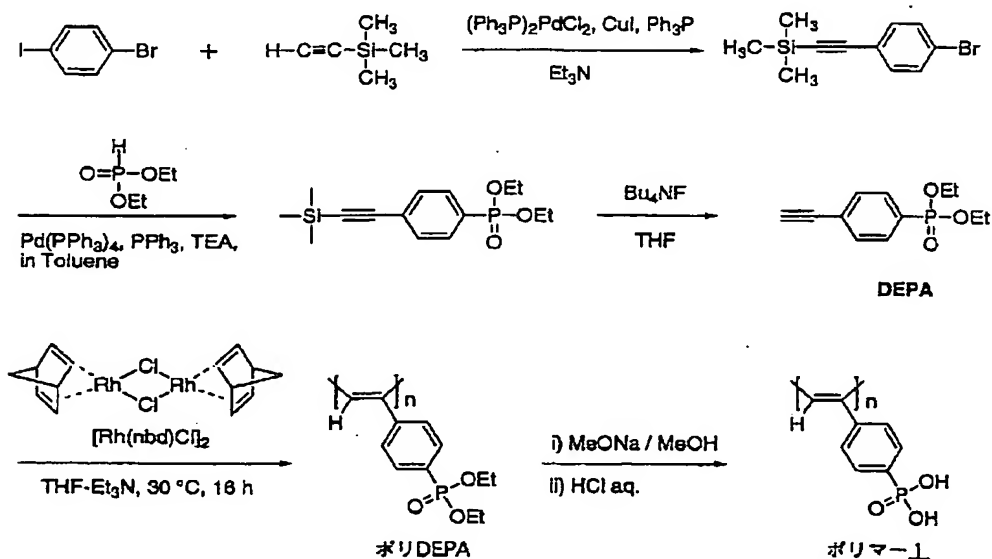
【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】実施例1 ポリ（（4-ホスホノフェニル）アセチレン）（ポリマー1）の合成
このポリマーの合成スキームを以下に示す。

【0036】

【化7】



【0037】1.（4-ジエチルホスホノフェニル）アセチレン（DEPA）の合成

窒素雰囲気下、4-ブロモヨードベンゼン20g（71 mmol）をトリフェニルホスフィン300mg（1. 50

1 mmol）、ヨウ化銅330mg（1.7 mmol）、トリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド200mg（0.28 mmol）存在下、乾燥トリエチルアミン（235 mL）中、室温で20時間トリメチルシ

リルアセチレン 10 mL (73 mmol) と反応させた。不溶物を濾過により取り除き、溶媒を留去後、疎生成物を定量的に得た。このうち、17.7 g (73 mmol) を乾燥トルエン (368 mL) とトリエチルアミン (11 mL) の混合溶媒に溶かし、トリフェニルホスフィン 92 g (0.35 mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 4.1 g (3.1 mmol) 存在下、亜リン酸ジエチル 10.3 mL (74.5 mmol) と窒素雰囲気下で反応させた。110℃で6時間還流後、生成物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー (溶離液、酢酸エチル：ヘキサン=1：5) で精製し、対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体を得た。さらに、乾燥テトラヒドロフラン (THF) (70 mL) 中、1規定のテトラブチルアンモニウムフルオライドの THF 溶液 (140 mL) と混合し、室温で3時間攪拌し、トリメチルシリル基を除去し、目的物である (4-ジエチルホスホノフェニル) アセチレン (以下、DEPA と略記) を得た。精製は減圧蒸留により行い、無色透明の液体 7.2 g (収率 71%) を得た (沸点 (b.p.) = 116-122℃/0.7 mmHg)。図 1 に DEPA の ^1H NMR スペクトルを示す。

【0038】2. 重合反応

重合は窒素雰囲気下、溶媒に乾燥 THF を用いて行った。DEPA (3.1 g, 13.1 mmol) を触媒に $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd = ノルボルナジエン) (30.2 mg, 0.13 mmol) を用いて、乾燥トリエチルアミン (3.6 mL) 存在下、30℃で16時間重合させた。モノマー濃度は 0.5 M、モノマーと触媒のモル比は $[\text{DEPA}] / [\text{Rh}] = 100$ である。反応溶液を大過剰のジエチルエーテルに注ぎ、黄橙色繊維状のポリマー (以下、ポリ DEPA と略記) を収率 86% (2.7 g) で得た。ポリスチレンを標準サンプルとするサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) (溶離液、THF-0.1% テトラブチルアンモニウムブロミド) より数平均分子量 ($M_n = 1.28 \times 10^5$)、分子量分布 ($M_w/M_n = 7.0$) を求めた。得られたポリ DEPA をナトリウムメトキシの 5 規定乾燥メタノール溶液中で 55 時間、室温で攪拌した後、HCl で中和し、さらに、メタノールを留去後、残渣を蒸留水に溶かし、再び HCl で酸性にすることにより生じた沈殿を遠心分離により回収した。さらに、水で 1 回洗浄後、少量の水に溶かし、凍結乾燥させ、ポリ (4-ホスホノフェニルアセチレン) (以下、ポリマー 1 と略記) を定量的に得た。 ^1H NMR スペクトルより求めたエステル基の切断率は約 98% であった。ポリマー 1 の ^1H NMR スペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ 100% シーストランソイドであると思われる。図 2 にポリマー 1 の DMSO- d_6 中、60℃での ^1H NMR スペクトルを示す。

【0039】実施例 2 らせん誘起に基づく不斉識別能
実施例 1 で得られたポリマー 1、及び (R)-又は (S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン (2) 存在下での吸収スペクトル及び CD スペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件 (図 3)

ポリマー 1 : 1.0 mg/mL : 5.6 mmol モノマー単位/mL

(R)-又は (S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン (2) (280 mmol) ($[1-(1-ナフチル)エチルアミン] / [\text{ポリマー 1}] = 50 \text{ mol/mol}$)

溶媒 : DMSO

セル長 : 0.05 cm

測定温度 : 室温 (約 25℃)

吸収スペクトル : 日本分光 (株) JASCO V-570

CD スペクトル : 日本分光 (株) JASCO J-725L

20 測定結果を図 3 に示す。図 3 中の (a) はポリマー 1-(S)-(2) の CD スペクトル、(b) はポリマー 1-(R)-(2) の CD スペクトル、(c) はポリマー 1-(R)-(2) の吸収スペクトルである。

【0040】実施例 3 分裂型コットン効果の測定

種々の化合物についてポリマー 1 の存在下での、DMSO 中 (表 1) 又は水中 (表 2~4) でのコットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ を、各表に示す測定条件下で測定した。結果を表 1~4 に示す。

30 【0041】実施例 4 水中でのらせん誘起に基づく不斉識別能

実施例 1 で得られたポリマー 1、及び光学活性の (S)-フェニルアラニノール (化合物 (S)-7) (図 4) 又は (S)-ロイシン (L-ロイシン) (図 5) との水中での吸収スペクトル及び CD スペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件 ((S)-フェニルアラニノール (化合物 (S)-7)) (図 4))

ポリマー 1 : 1.0 mg/mL : 5.6 mmol モノマー単位/mL

40 L-フェニルアラニノール 56 mmol ($[\text{フェニルアラニノール}] / [\text{ポリマー 1}] = 10 \text{ mol/mol}$)

溶媒 : 水

セル長 : 0.05 cm

測定温度 : 室温 (約 25℃)

吸収スペクトル : 日本分光 (株) JASCO V-570

CD スペクトル : 日本分光 (株) JASCO J-725L

測定条件 ((S)-ロイシン (L-ロイシン) (図 5))

17

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 5.6 mmol モノ
マー単位/mL

L-ロイシン 5.6 mmol ([ロイシン] / [ポリマー
1] = 10 mol/mol)

溶媒: 水

セル長: 0.1 cm

測定温度: -10℃、0℃及び25℃ (温度制御は日本
分光(株)製のペルチェ式恒温装置を用いて行った)。

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-5
70

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-7
25 L

【0042】結果を図4及び図5に示す。図4中の
(a)はポリマー1-(S)-(7)のCDスペクト
ル、(b)はポリマー1-(S)-(7)の吸収スペ
クトルである。図5中の(a)、(b)、(c)はポリマ
ー1-(S)-(7)のそれぞれ、25℃、0℃、-1
0℃でのCDスペクトル、(d)はポリマー1-(S)
-(7)の25℃での吸収スペクトルである。

【0043】

【発明の効果】本発明は、新規なポリアリアルアセチレ
ン誘導体を提供するものであり、本発明のポリアリアル
アセチレン誘導体はユニークなキラル識別能を有するも
のであり、本発明の誘導体は光学活性なアミンやアミノ
アルコール、アミノ酸やアミノ糖等の存在下、水中で長
波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キ
ラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の
高感度機能性材料として利用することができる。また、
本発明のポリアリアルアセチレン誘導体は、水に対する
溶解性に優れており、水中での使用も可能である。

【図面の簡単な説明】

18

*【図1】図1は、本発明のモノマーとなる(4-ジエチ
ルホスホノフェニル)アセチレンのCDCl₃中、25
℃での¹H NMRスペクトルのチャートを示す。

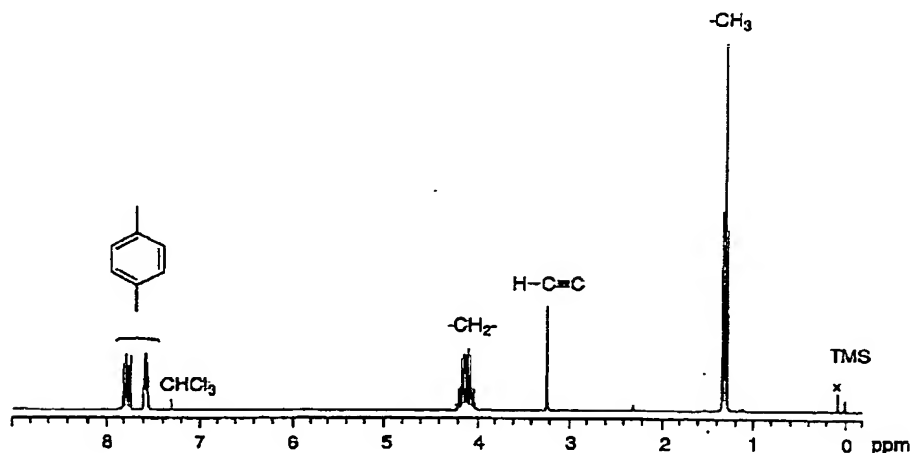
【図2】図2は、本発明のポリ(4-ホスホノフェニル
アセチレン)のDMSO-d₆中、60℃での¹H N
MRスペクトルのチャートを示す。

【図3】図3は、DMSO中、室温(約25℃)での、
(R)-又は(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミ
ン存在下での、本発明のポリ(4-ホスホノフェニルア
セチレン)(ポリマー1)の吸収スペクトル及びCDス
ペクトルを示す。図3中の(a)はポリマー1-(S)
-1-(1-ナフチル)エチルアミンのCDスペクト
ル、(b)はポリマー1-(R)-1-(1-ナフチ
ル)エチルアミンのCDスペクトル、(c)はポリマー
1-(R)-1-(1-ナフチル)エチルアミンの吸収
スペクトルである。

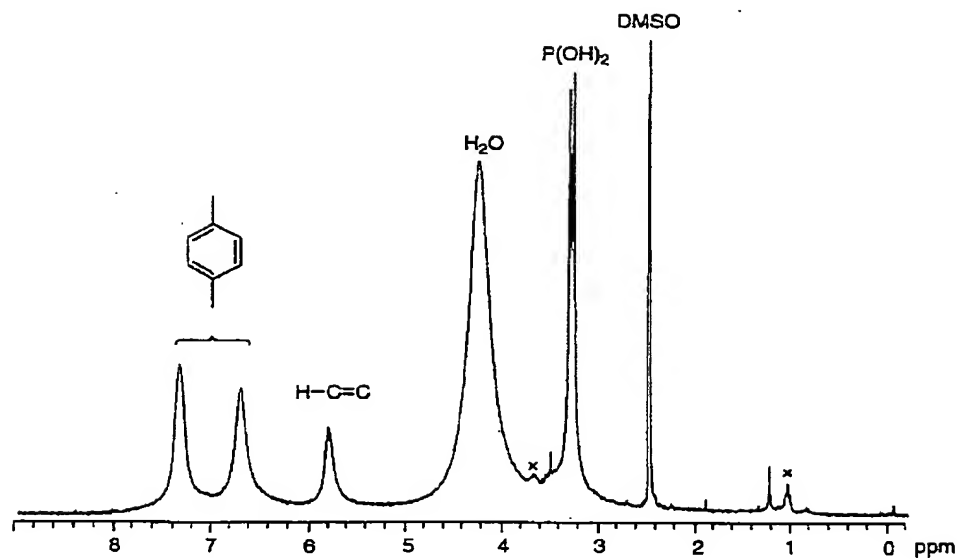
【図4】図4は、水中、室温(約25℃)での、(S)
-フェニルアラニノール(7)存在下での、本発明のポリ
(4-ホスホノフェニルアセチレン)(ポリマー1)
のCD及び吸収スペクトルを示す。図4中の(a)はポ
リマー1-(S)-フェニルアラニノールのCDスペク
トル、(b)はポリマー1-(S)-フェニルアラニ
ノールの吸収スペクトルである。

【図5】図5は、水中、-10℃、0℃、及び25℃で
の、(S)-ロイシン存在下での、本発明のポリ(4-
ホスホノフェニルアセチレン)(ポリマー1)の吸収ス
ペクトル及びCDスペクトルを示す。図5中の(a)、
(b)、(c)はポリマー1-(S)-ロイシンのそれ
ぞれ、25℃、0℃、-10℃でのCDスペクトル、
(d)はポリマー1-(S)-7の25℃での吸収スペ
クトルである。

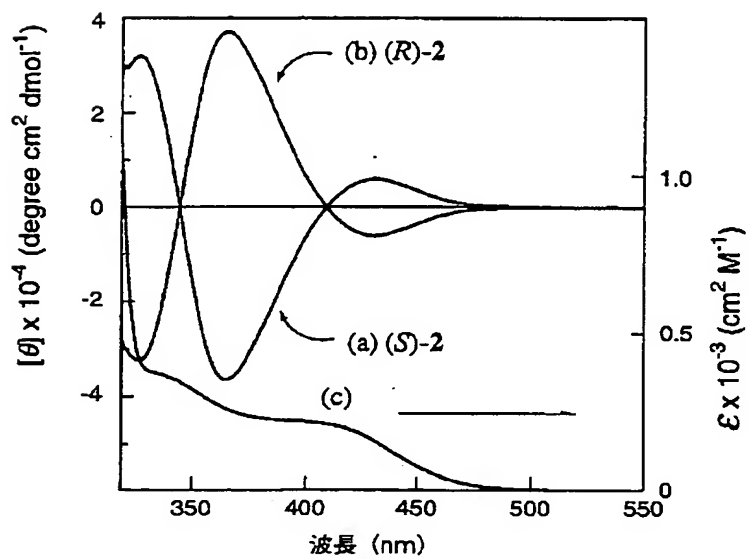
【図1】



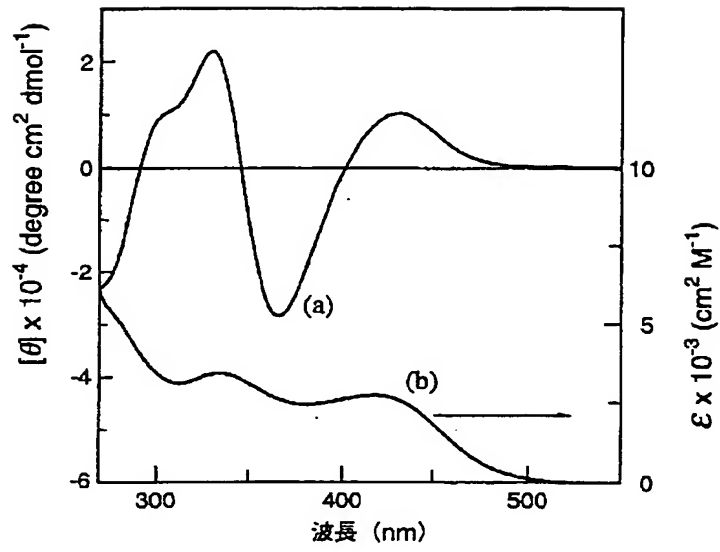
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

